Ueber die Umwandlung der Phenyl-$\beta\gamma$-pentensäure (Cinnamenylpropionsäure) in Phenyl-$\alpha\beta$-pentensäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

THEODOR HOFFMANN

aus Strassburg.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1892.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhems-Universität zu Strassburg unter Leitung des Herrn Prof. Fittig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seinen mir in so reichlichem Masse zu teil gewordenen Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542727_0143

Einleitung.

Die 1883 von Herrn Prof. Fittig und Buri (Ann. 216. 171) im Strassburger Laboratorium ausgeführten Versuche hatten ergeben, dass bei der Reduktion der Piperinsäure mit Natriumamalgam je nach den Versuchsbedingungen zwei ganz verschiedene Hydropiperinsäuren entstehen können. Wurde nämlich die Wasserstoffanlagerung in möglichst neutraler Flüssigkeit vorgenommen, so bildete sich nur die eine Säure, die sie α-Hydropiperinsäure nannten, wurde jedoch die Flüssigkeit während der Reaktion nicht neutralisiert, sodass sie also stark alkalisch reagierte, so entstand neben der α-Hydropiperinsäure noch eine isomere Säure, die β-Hydropiperinsäure. Später änderten sie zur Darstellung dieser letzteren das Verfahren dahin, dass sie einfach die α-Säure mit Natronlösung kochten. Durch die Versuche von Weinstein (Ann. 227. 31) und Regel (Ber. XX. 414), die ebenfalls unter Leitung Prof. Fittigs ausgeführt wurden, wurde nachgewiesen, dass die α-Hydropiperinsäure von Buri eine βγ ungesättigte Säure ist, die β-Hydropiperinsäure aber eine αβ ungesättigte Säure. Weinstein nahm an, dass sich bei der Umwandlung der α- in die β-Säure zuerst eine intermediäre, allerdings von ihm nicht isolierte Oxysäure bilde, die dann durch Abspaltung von einem Molekül Wasser in die isomere ungesättigte Säure übergehe.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass diese Reaktion allen βγ ungesättigten Säuren gemeinschaftlich sei, deshalb

wurden in letzter Zeit einige derselben, sowohl der Fettreihe als auch der aromatischen Reihe einer gleichen Behandlung unterworfen, wobei sich diese Annahme ausnahmslos bestätigte.

So wurde von Herrn Luib die Phenylisocrotonsäure durch Kochen mit Natronlauge in die αβ-Benzylacrylsäure übergeführt. Ebenso geht nach neueren, allerdings noch nicht abgeschlossenen Versuchen von Herrn Baker die Hydrosorbinsäure in die αβ-Säure über. Herrn Luib gelang es auch, aus dem Reaktionsprodukte eine gleichzeitig sich bildende Oxysäure, die Phenyloxybuttersäure zu isolieren (Ber. XXIV. 28).

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Fittig unternahm ich es nun, die Einwirkung von Natronlauge auf die Cinnamenylpropionsäure zu untersuchen, nachdem Versuche mit Aethylcrotonsäure und Zimmtsäure, um das Verhalten vou αβ-Säuren beim Kochen mit Natronlauge zu beobachten, ergeben hatten, dass eine Umlagerung bei diesen Säuren nicht stattfindet.

Es ist wohl hier am Platze, auf die Konstitution der Cinnamenylpropionsäure zurückzukommen.

Die Formel, die man bisher der Cinnamenylpropionsäure nach ihrer Bildung aus Zimmtaldehyd beilegte:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

ist nach den Versuchen von Stern nicht mehr stichhaltig. Die Säure verhält sich nämlich in jeder Hinsicht wie die α-Hydropiperinsäure (vergl. Sterns Dissert. von 1888 und Fittig und Weinstein Ann. 227. 31), die, wie oben bemerkt, zweifellos eine βγ ungesättigte Säure ist. Ebenso sprechen die von Baeyer ausgeführten Versuche (Ann. 256. 1), durch welche dieser zeigt, dass die Kette:

$$CH = CH - CH = CH - COOH,$$

die auch der Cinnamenylacrylsäure zu Grunde liegt, bei der Reduktion mit Natriumamalgam in:

$$CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH$$

übergeht, für diese Annahme.

Der Name Cinnamenylpropionsäure kann demnach nicht mehr beibehalten werden, daher nenne ich diese Säure auf Vorschlag des Herrn Prof. Fittig Phenyl-βγ-pentensäure.

Die Phenyl-βγ-pentensäure wurde nach der von Perkin angegebenen Methode (Chem. Soc. 1877, I. 403) durch Reduktion von Cinnamenylacrylsäure mit Natriumamalgam dargestellt. Es hat sich jedoch hierbei als praktischer erwiesen, diese Reduktion in der Kälte und unter häufigem Neutralisieren der gebildeten Natronlauge vorzunehmen. Die Versuche ergaben nämlich, dass es auch hier, wie bei der oben besprochenen Reduktion der Piperinsäure, ganz von den Versuchsbedingungen abhängt, ob sich nur Phenyl-βγ-pentensäure (Cinnamenylpropionsäure) oder gleichzeitig noch eine isomere Säure bildet. Lässt man nämlich Natriumamalgam in kalter, möglichst neutraler Lösung einwirken, so entsteht nur Phenyl-βγ-pentensäure, erwärmt man jedoch, ohne die Natronlauge abzustumpfen, so bildet sich ein Gemisch der beiden isomeren Säuren.

Wie erwartet, bildet sich diese neue Säure auch beim Kochen der Phenyl-βγ-pentensäure mit Natronlauge, wobei zu gleicher Zeit eine Oxysäure entsteht. Dieser Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Reine Phenyl-βγ-pentensäure vom Schmelzpunkt 31° wurde mit 10procentiger Natronlauge und zwar auf 1 Molekül Säure 10 Moleküle Natron in einer kupfernen Kochflasche zwei Tage am Rückflusskühler gekocht. Nun wurde das Ganze in ein Becherglas übergespült, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Aus diesem Aetherrückstand schieden sich zwei Arten von Krystallen ab:

1. grosse, tafelförmige vom Schmelzpunkt 93—104°.
2. feine prismatische Nadeln mit dem Schmelzpunkt 118=123°.

Beide Sorten von Krystallen wurden nun durch Aus-

lesen möglichst von einander getrennt, noch einmal aus Aether und schliesslich aus Wasser umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt beider sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr veränderte. Es schmolz dann die in Aether leichter, in Wasser schwer lösliche Säure bei $102^1/_2{}^0$ (Phenyl-αβ-pentensäure), die in Aether schwer, in Wasser aber leichter lösliche bei 131° (Phenyl-β-oxyvaleriansäure).

I. Säure vom Schmelzpunkt $102^1/_2{}^0$.

(Phenyl-αβ-pentensäure.)

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2198 gr Substanz lieferten 0,1343 gr H_2O und 0,6026 gr CO_2.
Für $C_{11}H_{12}O_2$ (Phenylpentensäure)

berechnet	gefunden
H 6,82%	6,79%
C 75,00%	74,81%

Diese Säure ist also der Phenyl-βγ-pentensäure procentisch gleich zusammengesetzt. Es lag nun die Vermutung nahe, dass diese neue Phenylpentensäure eine αβ-Säure sei, wie die durch die gleiche Reaktion gebildete αβ-Hydropiperinsäure und αβ-Benzylacrylsäure. Dies wurde auch durch die weiter unten angeführten Versuche bestätigt.

Aus vielen Versuchen, auf die ich im Laufe der Arbeit noch zurückkommen werde, ergab sich, dass man von dieser Säure die beste Ausbeute erzielt, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Reine Phenyl-βγ-pentensäure wird in einem kupfernen Kolben mit 10procentiger Natronlauge und zwar auf 1 Molekül Säure 10 Moleküle Natron einen Tag am Rückflusskühler gekocht.. Dann wird das Reaktionsprodukt in ein Becherglas gebracht und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die freigewor-

dene Säure beim Umrühren krystallinisch abscheidet. Diese Krystalle werden abfiltriert und zum Trocknen in einen Exsiccator gestellt, unterdessen wird das Filtrat etliche Male mit Aether ausgeschüttelt und der erstarrte Aetherrückstand, sowie die getrockneten Krystalle mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Hierbei bleibt die in Schwefelkohlenstoff beinahe unlösliche, gleichzeitig in geringer Menge gebildete Oxysäure zurück, während die Phenyl-αβ-pentensäure in Lösung geht. Der Schwefelkohlenstoff wird nun abdestilliert und die beim Erkalten wieder erstarrte Masse aus Aether umkrystallisiert. Die αβ-Säure scheidet sich hieraus in grossen Platten ab, die unverändert gebliebene Phenyl-βγ-pentensäure dagegen bleibt in der Mutterlauge gelöst.

Die Ausbeute an neuer Säure beträgt nach diesem Verfahren 45—50%.

Die Phenyl-αβ-pentensäure ist selbst in kaltem Aether leicht löslich, ebenso in warmem Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwerer jedoch in Lygroin. Dagegen ist sie sehr schwer in kaltem Wasser löslich, in kochendem aber etwas leichter und schmilzt darin zu einer öligen Masse, ehe sie in Lösung geht. Sie ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig und krystallisiert in der Vorlage in feinen Nadeln, ihre Flüchtigkeit ist aber eine zu geringe, um darauf eine Reinigungsmethode zu basieren. Aus Wasser krystallisiert sie in langen, dünnen, weissen Nadeln, bei langsamem Krystallisieren aus Aether in grossen Platten, bei schnellem Krystallisieren aus reiner Lösung dagegen in Nadeln, und aus Schwefelkohlenstoff in schönen, gut ausgebildeten Prismen.

Die hier folgenden Resultate der Messung der durch Krystallisation aus Aether erhaltenen Krystalle verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn A. Burwell und möchte ich mir erlauben, ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

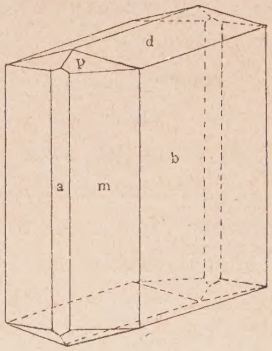
Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}5863 : 1 : 0{,}2675.$

Beobachtete Formen:

p (111) P, b (010) $\infty \breve{P} \infty$, m (110) ∞P, a (100) $\infty \bar{P} \infty$, d (011) $\breve{P} \infty$.

Die Krystalle sind etwa 2—5 mm lang und 1—2 mm dick. Die meisten sind lang, prismatisch nach der c-Axe und einige tafelförmig nach dem Brachypinakoïd $\infty \breve{P} \infty$. Die Flächen der Prismenzone sind meistens glatt und geben gute Reflexe; die Endflächen dagegen sind fast immer abgeschmolzen und gute Reflexe sind selten.



	gemessen	berechnet	
(110) : (010) =	*59° 37′	—	
(110) : (111) =	*47° 57′	—	
(010) : (011) =	62° 0′	65° 29′	(Messung vom Maximum der Helligkeit.)
(010) : (111) =	70° 9′	70° 12′	

Eine sehr vollkommene Spaltbarkeit geht nach dem Makropinakoïd. Das Mittelbild der Interferenzfigur konnte auf dem Brachypinakoïd gesehen werden.

Weitere optische Untersuchungen waren wegen der Sprödigkeit der Krystalle unmöglich.

Die dargestellten Salze der Phenyl-αβ-pentensäure sind folgende:

Phenyl-αβ-pentensaures Calcium.
$(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$.

Reine Phenyl-αβ-pentensäure wurde in kochendem Wasser gelöst und langsam mit kohlensaurem Calcium neutralisiert. Schliesslich wurde mit etwas Kalkwasser alkalisch gemacht, in der Wärme etwas Kohlensäure durchgeleitet und dann von dem überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte das in Wasser schwer lösliche Salz in weissen prismatischen Nadeln, die nach dem Absaugen das Aussehen von kleinen Blättchen hatten.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

0,2682 gr Substanz gaben auf 100° erwärmt 0,0325 gr H_2O ab und mit Schwefelsäure zersetzt 0,0825 gr $CaSO_4$.

Für $(C_{11}H_{11}O_2)_2\,Ca + 3\,H_2O$

	berechnet	gefunden
H_2O	12,16 %	12,12 %
Ca	9,01 %	9,01 %
Für trockenes Salz		
Ca	10,26 %	10,29 %

Das Salz krystallisiert also mit 3 Molekülen Krystallwasser.

Phenyl-αβ-pentensaures Baryum.
$(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba + 4\,H_2O$.

Das Salz wurde analog dem Calciumsalz dargestellt. Es krystallisiert in feinen, langen, hellglänzenden, weissen Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. Das lufttrockene Salz wurde analysiert; die Resultate sind folgende:

0,2520 gr gaben bei 100° 0,0320 gr H_2O ab, mit Schwefelsäure zersetzt 0,1056 gr $BaSO_4$. Auf 140° erwärmt zersetzt sich das Salz.

Für $(C_{11}H_{11}O_2)_2\,Ba + 4\,H_2O$

	berechnet	gefunden
H_2O	12,88 %	12,70 %
Ba	24,51 %	24,64 %
Für trockenes Salz		
Ba	28,13 %	28,22 %

Phenyl-αβ-pentensaures Silber.
$C_{11}H_{11}O_2Ag$.

Phenyl-αβ-pentensaures Baryum wurde in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber ausgefällt. Weisser, käsiger Niederschlag, schwer löslich in Wasser, krystallisiert aber aus heisser, wässriger Lösung in kleinen, weissen Krystallen, die getrocknet ziemlich lichtbeständig sind.

0,2015 gr. Salz gaben bei der Verbrennung 0,0854 gr. H_2O, 0,3450 gr. CO_2 und 0,0770 gr. Ag, also:
Für $C_{11}H_{11}O_2Ag$

berechnet	gefunden
H : 3,88 %	3,61 %
C : 46,99 %	46,69 %
Ag: 38,16 %	38,22 %

Zum Vergleich mit den Salzen der Phenyl-βγ-pentensäure (Cinnamenylpropionsäure) wurden auch das Calcium- und Baryumsalz dieser Säure dargestellt.

Phenyl-βγ-pentensaures Calcium.
$(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 1\,1/2\ H_2O$.

Das Salz wurde in gleicher Weise wie das der Phenyl-αβ-pentensäure dargestellt. Aus der heissen Lösung krystallisierte es in langen, glänzenden, weissen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

0,2200 gr lufttrockenes Salz gaben bei 100° 0,0142 gr H_2O ab. An $CaSO_4$ lieferten sie 0,0701 gr.
Das Salz zersetzt sich schon beim Erwärmen auf 110°.
Für $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca + 1\,1/2\ H_2O$.

berechnet	gefunden
H_2O : 6,74 %	6,41 %
Ca : 9,59 %	9,37 %
Für trockenes Salz	
Ca : 10,26 %	10,02 %

Das Phenyl-βγ-pentensaure Calcium enthält also $1^1/_2$ Moleküle, das Phenyl-αβ-pentensaure Calcium dagegen 3 Moleküle Wasser. Auch sind die Krystallformen verschieden. Im Bezug auf Löslichkeit verhalten sie sich jedoch ziemlich gleich. Sie sind beide in Wasser ungefähr gleich schwer löslich, sodass eine Trennung der beiden Säuren durch die Calciumsalze wohl kaum durchführbar wäre.

Phenyl-βγ-pentensaures Baryum.
$(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba.$

Das Baryumsalz wurde analog dem Calciumsalz dargestellt, konnte aber nicht in schönen Krystallen erhalten werden, es krystallisierte in weissen Krystallagregaten, die, oberflächlich betrachtet, das Aussehen eines weissen, die ganze Flüssigkeit durch setzenden schwammigen Klumpens hatten. Das Salz ist in Wasser schwer löslich.

0,3404 gr lufttrockenes Salz gaben beim Erwärmen kein Wasser ab und lieferten 0,1605 gr $BaSO_4$.

Für $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba$

berechnet	gefunden
Ba : 28,02 %	27,73 %

Das Phenyl-βγ-pentensaure Baryum hat also kein Krystallwasser, während das Phenyl-αβ-pentensaure Baryum mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert. Auch ist die Krystallform der beiden Baryumsalze eine verschiedene, denn während das Phenyl-βγ-pentensaure Baryum nie in schönen Krystallen erhalten werden konnte, krystallisiert das Phenyl-βγ-pentensaure Baryum aus seinen Lösungen in langen weissen Nadeln.

Trotzdem liesse sich wohl auch durch die Baryumsalze keine Trennung der beiden isomeren Säuren durchführen, denn sie sind beide in Wasser ungefähr gleich schwer löslich.

Um zu prüfen, ob die neue Säure, in welche sich die Phenyl-$\beta\gamma$-pentensäure umgewandelt hatte, wirklich die $\alpha\beta$ ungesättigte Säure sei, wurde sie der Einwirkung von Brom, Bromwasserstoff und nascierendem Wasserstoff unterworfen.

1. Einwirkung von Brom.
(Phenyl-$\alpha\beta$-dibromvalerians.)
$C_{11}H_{12}Br_2O_2$.

In einem sorgfältig getrockneten, mit doppeltdurchbrochenem Kork versehenen Cylinder, in den ein Tropftrichter und eine Chlorcalciumröhre einmündeten, wurde 1 gr von dieser bei $102\,^1/_2{}^0$ schmelzenden Phenylpentensäure in Schwefelkohlenstoff gelöst. Hierzu wurde unter Abkühlen in Eiswasser eine Lösung von 0,9 gr Brom in 8 gr Schwefelkohlenstoff langsam eintropfen gelassen. Nach dem Entfärben der Flüssigkeit, was einige Zeit dauerte, wurde der Schwefelkohlenstoff abgedunstet, indem ein trockener Luftstrom durch die Lösung geleitet wurde, und es blieb so das Bromadditionsprodukt als scheinbar amorpher, gelblich gefärbter Rückstand im Cylinder zurück. Der Rückstand wurde nun herausgekratzt, aus Schwefelkohlenstoff mehrmals umkrystallisiert, und das Bromadditionsprodukt so in kleinen feinen Nadeln erhalten, die bei 126—128° unter Braunfärbung und heftiger Gasentwickelung schmolzen. Dieser Körper ist in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Ligroin dagegen schwer löslich.

0,1742 gr Dibromid gaben 0,1990 gr AgBr.
Für $C_{11}H_{12}Br_2O_2$

berechnet	gefunden
Br : 48,0 %	48,36 %

Es ist jedoch nicht zweiffellos, dass dies Dibromid ein ganz einheitlicher Körper ist, der nicht ganz konstante Schmelzpunkt und die nicht schöne Krystallisation sprechen etwas dagegen. Eine Trennung konnte nicht durchgeführt werden

weil zu wenig Substanz vorhanden war und sich das Ganze gleichmässig in allen Lösungsmitteln löste. Immerhin ist die Verbindung aber ganz verschieden von dem Dibromid der Phenyl-βγ-pentensäure von Stern, welches bei 110° schmilzt.

Zum Vergleich mit diesen beiden Dibromiden wurde auch das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Cinnamenylacrylsäure dargestellt.

In einem Cylinder wurde 1 gr Cinnamenylacrylsäure mit einem Ueberschuss von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Die Säure löste sich nur nach mehrtägigem Stehen und sehr häufigem Schütteln nach und nach unter gleichzeitiger Abscheidung des Einwirkungsproduktes auf. Während der ganzen Reaktion musste häufig in Eiswasser abgekühlt werden, weil sich sonst die Masse zu einem Klumpen zusammenballte, auf den die Bromwasserstoffsäure nicht einwirken konnte. Die Flüssigkeit wurde nun unter Abkühlen mit Wasser verdünnt, die Krystalle abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Zweimal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert schmolz das Dibromid bei 110°, zersetzte sich jedoch, wenn es nur wenige Grade über den Schmelzpunkt erwärmt wurde unter heftiger Gasentwickelung und Braunfärbung.

0,1696 gr Dibromid gaben 0,1890 gr. AgBr.
Für $C_{11}H_{12}Br_2O_2$

berechnet	gefunden
Br : 47,62 %	47,67 %

Das Dibromid ist in kaltem Benzol und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff etwas schwer und in Lygroin ziemlich schwer löslich. Diese Phenyldibromvaleriansäure scheint mit der von Stern aus Phenyl-βγ-pentensäure durch Einwirkung von Brom erhaltenen identisch zu sein, wenigstens hat sie denselben Schmelzpunkt und die gleiche Löslichkeit wie diese. Von dem Dibromid der Phenyl-αβ-pentensäure ist sie jedoch vollständig verschieden.

2. Einwirkung von Bromwasserstoff.
(Phenylbromvaleriansäure.)
$C_{11}H_{13}BrO_2$.

Reine bei $102\,^1/_2{}^0$ schmelzende Phenylpentensäure wurde in einem Cylinder mit einem grossen Ueberschuss von bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt und unter häufigem Umschütteln 8 Tage damit in Berührung gelassen. Nachdem nun mit Wasser verdünnt worden war, wurden die Krystalle auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Aus Lygroin krystallisierte das Bromwasserstoffadditionsprodukt in schönen Krystallen mit dem Schmelzpunkt $57—58^0$.

0,1189 gr Bromwasserstoffadditionsprodukt gaben 0,0859 gr. AgBr.
Für $C_{11}H_{13}BrO_2$

berechnet	gefunden
Br : 31,13 %	30,79 %

Diese Phenylbromvaleriansäure ist in Schwefelkohlenstoff Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, in Lygroin jedoch etwas schwerer.

In einem Kölbchen mit heissem Wasser übergossen und am Rückflusskühler gekocht, schmolzen die Krystalle zu einem Oel zusammen, das erst nach halbstündigem Kochen verschwand. Während des Kochens setzten sich in den kälteren Teilen des Kühlers kleine Oeltröpfchen an, die wohl von einem gleichzeitig gebildeten Kohlenwasserstoff herrührten. Nun wurde die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem Aetherrückstande krystallisierte beim Erkalten eine Säure die bei 131^0 schmolz und mit der durch Einwirkung von Natronlauge auf Phenyl-βγ-pentensäure erhaltenen Oxysäure, der Phenyl-β-oxyvaleriansäure identisch war. Der neben dieser Säure beim Kochen mit Wasser gebildete Kohlenwasserstoff konnte der geringen Menge wegen nicht isoliert werden. Diese Phenylbromvaleriansäure verhält sich also ganz wie die Bromwasser-

stoffadditionsprodukte der αβ ungesättigten Säuren, indem sie das Bromatom gegen OH austauscht und so eine Oxysäure bildet. Sie ist also wohl Phenyl-β-bromvaleriansäure.

Die Phenyl-β-bromvaleriansäure hat zufällig denselben Schmelzpunkt und gleiche Löslichkeit wie die von Stern dargestellte Phenyl-γ-bromvaleriansäure, ist aber dennoch von derselben vollständig verschieden, denn während die Phenyl-γ-bromvaleriansäure von Stern beim Kochen mit Wasser Phenylvalerolacton giebt, tauscht die Phenyl-β-bromvaleriansäure Brom gegen OH aus und bildet so Phenyl-β-oxyvaleriansäure.

3. Einwirkung von nascierendem Wasserstoff.

Lässt man in der Wärme längere Zeit Natriumamalgam auf Phenyl-αβ-pentensäure einwirken und säuert dann an, so trübt sich die Flüssigkeit ziemlich stark. Beim Erkalten scheiden sich aus derselben feine, hellglänzende prismatische Blättchen ab, die aus Wasser umkrystallisiert bei 57—58° schmelzen. Die so gebildete Säure ist also offenbar identisch mit der von Baeyer und Jackson (Ber. 13. 122) aus der Phenyl-βγ-pentensäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff dargestellten Phenylvaleriansäure, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 58° gefunden wurde.

Es nimmt demnach die Phenyl-αβ-pentensäure beim Behandeln mit Natriumamalgam 2 Atome Wasserstoff auf und geht so in die gesättigte Säure über, während die Phenyl-βγ-pentensäure dies nicht thut, ganz wie bei der Hydropiperinsäure, wo auch nach Fittig und Buri (Ann. 216. 178) die βγ-Säure beim Behandeln mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff mehr aufnehmen kann, während die αβ-Säure in die gesättigte Piperhydronsäure übergeht. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geben die Phenyl-β-brom und die Phenyl-αβ-dibromvaleriansäuren ebenfalls Phenylvaleriansäure.

II. Säure vom Schmelzpunkt 131°.
(Phenyl-β-oxyvaleriansäure.)

Analyse:

0,2426 gr Substanz lieferten 0,6043 gr CO_2 und 0,1576 gr H_2O.
Für $C_{11}H_{14}O_3$ (Phenyloxyvaleriansäure)

berechnet	gefunden
H 7,26 %	7,22 %
C 68,04 %	67,92 %

Handelt es sich darum, diese Säure in grösserer Menge zu gewinnen, so verfährt man am zweckmässigsten in folgender Weise:

Reine Phenyl-βγ-pentensäure (Cinnamenylpropionsäure) wird fünf Tage mit 10procentiger Natronlauge und zwar auf 1 Molekül Säure 10 Moleküle Natron am Rückflusskühler gekocht. Nun wird das Ganze in ein Becherglas übergespült, angesäuert, die krystallinisch ausgefallene Säure abfiltriert und im Exsiccator getrocknet. Die Mutterlauge wird dann mit Aether ausgeschüttelt und der beim Erkalten erstarrte Aetherrückstand, sowie die abfiltrierten Krystalle mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Hierbei bleibt die Phenyl-β-oxyvaleriansäure gleich fest zurück und kann durch einmaliges Umkrystallisieren aus Aether rein mit dem Schmelzpunkt 131° erhalten werden.

Die Phenyl-β-oxyvaleriansäure ist in Wasser leicht, in kaltem Aether und Benzol jedoch schwerer löslich; dagegen ist sie selbst in warmem Schwefelkohlenstoff und Lygroin beinahe unlöslich. Aus Wasser und Aether krystallisiert sie in gut ausgebildeten prismatischen Krystallen.

Die Phenyl-β-oxyvaleriansäure ist von der durch Stern dargestellten Phenyl-γ-oxyvaleriansäure völlig verschieden. Schon der Schmelzpunkt zeigt eine Differenz von 30°. Ebenso verschieden sind auch die Salze dieser beiden isomeren Säuren in Bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Krystallwassergehalt.

Phenyl-β-oxyvaleriansaures Calcium.
$(C_{11}H_{13}O_3)_2$ Ca.

Reine Phenyl-β-oxyvaleriansäure wurde in etwas heissem Wasser gelöst und in der Wärme mit kohlensaurem Calcium neutralisiert, zum Schluss wurden noch einige Tropfen Kalkwasser zugesetzt, Kohlensäure durchgeleitet und filtriert. Beim Erkalten krystallisierte das in Wasser schwer lösliche Salz in feinnadeligen Krystallagregaten. Das Salz hat kein Krystallwasser und nahm selbst bei Steigerung der Temperatur bis 125° nicht an Gewicht ab, zersetzt sich also noch nicht.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

0,2496 gr Salz gaben 0,0790 gr $CaSO_4$.
Für $(C_{11}H_{13}O_3)_2$ Ca

berechnet	gefunden
Ca 9,39 %	9,31 %

Stern beschreibt das phenyl-γ-oxyvaleriansaure Calcium als ein in Wasser leicht lösliches und aus seinen Lösungen sich amorph abscheidendes Salz, während das phenyl-β-oxyvaleriansaure Calcium in Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich hieraus in feinen Nadeln abscheidet.

Phenyl-β-oxyvaleriansaures Baryum
$(C_{11}H_{13}O_3)_2$ Ba + H_2O.

Das Baryumsalz wurde analog dem Calciumsalz dargestellt. Es krystallisiert aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in kleinen durchsichtigen Blättchen.

0,2380 gr lufttrockenes Salz gaben erst beim Erwärmen auf 124° —134° 0,0083 gr Wasser ab und lieferten 0,1011 gr $BaSO_4$.
Für $(C_{11}H_{13}O_3)_2$ Ba + H_2O

berechnet	gefunden
H_2O 3,35 %	3,14 %
Ba 25,30 %	25,00 %
Für $(C_{11}H_{13}O_3)_2$ Ba	
Ba 26,19 %	25,90 %

Das Salz krystallisiert also mit einem Molekül Krystallwasser, giebt dasselbe aber erst bei 124—134° ab. Um nun zu sehen, ob diese Wasserabspaltung nicht auf Kosten der Oxysäure vor sich gegangen war und sich so beim Erwärmen das Baryumsalz einer der beiden ungesättigten Säuren gebildet hatte, wurde das bei 124—134° getrocknete Salz wieder in Wasser gelöst, das Baryum mit schwefelsaurem Ammonium gefällt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat davon wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die so zurückerhaltene Säure schmolz bei 131°. Das Salz hatte sich demnach beim Erhitzen nicht zersetzt.

Auch dies Salz ist von dem von Stern beschriebenen vollständig verschieden. Denn während das phenyl-γ-oxyvaleriansaure Baryum in Wasser leicht löslich ist und aus Wasser nur amorph erhalten werden konnte, ist das phenyl-β-oxyvaleriansaure Baryum in Wasser schwer löslich und krystallisiert hieraus in schönen glänzenden Blättchen und zwar mit einem Molekül Krystallwasser.

Phenyl-β-oxyvaleriansaures Silber.
$C_{11}H_{13}O_3$ Ag.

Die gesättigte Lösung von Phenyl-β-oxyvaleriansaurem Baryum wurde mit Silbernitrat versetzt der gebildete weisse käsige Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert und das Salz so in weissen krystallinischen Gebilden erhalten. Es ist schwer in Wasser löslich. Getrocknet ist es ziemlich lichtbeständig.

0,1888 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3047 gr CO_2 0,0722 gr H_2O und 0,0678 gr Ag.

Für $C_{11}H_{13}O_3$ Ag

berechnet	gefunden
C 43,85 %	44,01 %
H 4,32 %	4,25 %
Ag 35,89 %	35,91 %

Verhalten der Phenyl-β-oxyvaleriansäure bei der trockenen Destillation.

Die reine, bei 131° schmelzende Phenyl-β-oxyvaleriansäure wurde in einem trockenen Fraktionirkölbchen langsam destilliert. Das Destillationsprodukt war anfangs ganz weiss und erstarrte gleich in der Vorlage, nur das zuletzt Uebergegangene war etwas gelb gefärbt. Das ganze Destillat wurde nun mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, mit Aether ausgeschüttelt und so eine geringe Menge eines neutralen Körpers von ziemlich unangenehmem Geruch erhalten, der selbst belängerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte und der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. Die Flüssigkeit wurde nun wieder angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der erstarrte Aetherrückstand mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. So blieb ein nicht unbeträchtlicher Teil einer festen Säure zurück, die wie aus ihrem Schmelzpunkt und ihrer Löslichkeit in Aether, Wasser und Schwefelkohlenstoff, sowie aus ihrer Krystallform hervorging, unverändert übergegangene Phenyloxyvaleriansäure war. Der Schwefelkohlenstoff wurde nun abdestilliert und der wieder krystallisierte Rückstand noch einmal mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wodurch noch eine Spur von in Lösung gegangener Oxysäure erhalten wurde. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vacuum möglichst getrocknet und dann abgepresst. Aus Wasser umkrystallisiert, schmolz die so in feinen weissen Nadeln erhaltene Säure bei $102\,^1/_2{}^0$, war also Phenyl-αβ-pentensäure. Das beim Abpressen in das Papier eingedrungene wurde mit kohlensaurem Natrium ausgezogen, die Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Um nun zu sehen, ob dieser flüssige Körper, der selbst bei längerem Stehen im Vacuum nicht krystallisierte, Phenyl-βγ-pentensäure enthalte, wurde der Aetherrückstand mit über-

schüssiger bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure mehrere Tage bei häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, um so durch Bildung von Phenylvalerolacton beim Kochen des Bromwasserstoffadditionsproduktes mit Wasser, die Phenyl-βγ-pentensäure qualitativ nachzuweisen. Nachdem alles in ein Kölbchen übergespült, mit etwas Wasser verdünnt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht worden war, wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und die neutrale Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der so erhaltene neutrale Körper erstarrte jedoch selbst im Kältegemisch nicht, konnte aber, der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden. Die Bildung von Phenyl-βγ-pentensäure war also bei der Destillation nicht scharf nachgewiesen worden, sie ist aber nicht ausgeschlossen.

Aus den 2 gr der zu diesem Versuche verwendeten Phenyl-β-oxyvaleriansäure, wurden erhalten: 0,2 gr unveränderte Phenyl-β-oxyvaleriansäure, also 10 %, ferner 0,99 gr Phenyl-αβ-pentensäure, also 61 % von der nach Abzug der unveränderten Phenyl-β-oxyvaleriansäure theoretisch möglichen Menge, 0,07 gr neutraler Körper, also 3,9 % und 0,25 gr ölige Bestandteile also 13,9 % der in Reaktion gegangenen Phenyl-β-oxyvaleriansäure.

Im Laufe der Arbeit war es zweifelhaft geworden, ob die Umlagerung der βγ-Säure in die αβ-Säure durch die Vermittelung der Phenyl-β-oxyvaleriansäure vor sich gehe. Es wurden deshalb folgende Versuche ausgeführt:

I. Phenyl-βγ-pentensäure wurde mit 10prozentiger Natronlauge und zwar auf ein Molekül Säure 10 Moleküle Natron 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Reaktionsprodukt mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser Aetherauszug wurde stehen gelassen, und es krystallisierte so

eine beträchtliche Menge von Phenyl-αβ-pentensäure in grossen Tafeln aus. Der nicht mehr krystallisierende Rückstand wurde hierauf wieder 3 Stunden mit Natronlauge wie oben gekocht, wieder mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. In diesem Reaktionsprodukt konnte noch keine Phenyl-β-oxyvaleriansäure nachgewiesen werden, während schon 50% der angewendeten Phenyl-βγ-pentensäure in Phenyl-αβ-pentensäure umgewandelt waren. Die Mutterlauge hiervon wurde nun ein drittes Mal mit Natronlauge 3 Stunden gekocht. Aus diesem letzten Reaktionsprodukt wurde eine geringe Menge von Phenyl-β-oxyvaleriansäure erhalten, die 0,75% der angewendeten Phenyl-βγ-pentensäure entsprach, während bei diesem dreimaligen Kochen die Ausbeute an Phenyl-αβ-pentensäure 70—75% betrug.

Bei einem zweiten Versuche, wo die Phenyl-βγ-pentensäure zwei Tage ebenso mit Natronlauge gekocht worden war, wurden 10% Phenyl-β-oxyvaleriansäure im Reaktionprodukt nachgewiesen.

II. Nun wurde reine Phenyl-αβ-pentensäure, wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Natronlauge 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, in ein Becherglas übergespült, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der sich hierbei abscheidende krystallinische Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und der beim Erkalten erstarrte Aetherrückstand mit den unterdessen getrockneten Krystallen in einem Kölbchen dreimal mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, wobei die in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Oxysäure fest zurückblieb. Nun wurde das Lösungsmittel wieder abdestilliert, der wieder erstarrte Rückstand noch einmal mit Schwefelkohlenstoff behandelt und so noch eine kleine Menge von Phenyl-β-oxyvaleriansäure erhalten. Einmal aus Aether umkrystallisiert schmolz diese glatt bei 131°. Aus der Lösung der ungesättigten Säure in Schwefelkohlenstoff krystallisierte beim Erkalten ein Teil der Säure gleich aus. Die Mutterlauge

wurde abgegossen, in ein kleines Bechergläschen gebracht und in's Vacuum gestellt. Nachdem aller Schwefelkohlenstoff abgedunstet war, wurde der halbkrystallisierte Rückstand auf einem Stück Filtrirpapier wieder in einen Vaccuumexsiccator gebracht, um die flüssigen Bestandteile in dasselbe einziehen zu lassen. Die Krystalle der Phenyl-αβ-pentensäure wurden dann abgepresst und umkrystallisiert. Das Papier aber mit den öligen Bestandteilen wurde mit kohlensaurem Natrium ausgekocht, angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand in ein kleines Cylinderchen gebracht. Um zu sehen, ob sich auch Phenyl-βγ-pentensäure gebildet hatte, wurde dieser Aetherrückstand mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen, um die Phenyl-βγ-pentensäure durch Bildung des Phenylvalerolactons beim Kochen des Bromwasserstoffadditionsproduktes mit Wasser nachzuweisen. Nach zwei Tagen wurde die an der Oberfläche abgeschiedene braune ölige Schicht mit einer Pipette abgehoben, eine Stunde mit Wasser am Rückflusskühler gekocht, mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der neutrale Aetherrückstand wurde im Vacuum vollständig von Aether befreit, erstarrte jedoch im Kältegemisch nicht, konnte auch der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden.

Bei diesem Versuche waren 51% unveränderte Säure, 28% ölige Bestandteile und 14% Phenyl-β-oxyvaleriansäure erhalten worden. Phenyl-βγ-pentensäure hatte nicht nachgewiesen werden können, ihre Bildung ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Bei 44 Stunden langem Kochen von Phenyl-αβ-pentensäure unter denselben Versuchsbedingungen war die Ausbeute an Phenyl-β-oxyvaleriansäure eine bedeutend grössere. Sie betrug etwa 30% der angewendeten Phenyl-αβ-pentensäure.

Bei einem dritten Versuche, wo die Phenyl-αβ-pentensäure 66 Stunden mit Natronlauge gekocht worden war, betrug die Ausbeute an Phenyl-β-oxyvaleriansäure 32%.

III. Ebenso wurde nun auch die Einwirkung der Natronlauge auf Phenyl-β-oxyvaleriansäure untersucht. Die zu diesem Versuche angewendete Säure war, um sicher zu sein, dass sie durch keine Phenyl-αβ-pentensäure verunreinigt war, zweimal mit viel Schwefelkohlenstoff ausgekocht worden. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene minimale Rückstand schmolz bei 130°, war also nur in Lösung gegangene Phenyl-β-oxyvaleriansäure. Es ist also ganz ausgeschlossen, dass dem zu diesem Versuche benutzten Material auch nur die geringste Spur von ungesättigter Säure beigemengt war.

Diese Säure wurde unter denselben Versuchsbedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Natronlauge gekocht, nach 8 Stunden das Reaktionsprodukt in ein Becherglas übergespült und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel so ein voluminöser, fein krystallinischer Niederschlag aus, dieser wurde abfiltriert und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand und die unterdessen im Exsiccator getrockneten Krystalle wurden nun zusammen mit Schwefelkohlenstoff etliche Male ausgekocht, um die eventuell gebildete Phenyl-αβ-pentensäure zu extrahieren, und der Schwefelkohlenstoff dann in einem Krystallisationsschälchen verdunstet, wobei sich die gelöste Säure wieder fest abschied. Aus Wasser umkrystallisiert, woraus sie sich in weissen Nadeln abschied, schmolz die so extrahierte Säure bei $102^1/_2{}^0$, war also Phenyl-αβ-pentensäure.

Zu diesem Versuche waren 4 gr Phenyl-β-oxyvaleriansäure verwendet worden, woraus zurückgewonnen wurden: 3,9 gr, also 97,5% unveränderte Phenyl-β-oxyvaleriansäure und 0,04 gr, also 1% Phenyl-αβ-pentensäure.

Das Resultat dieser Versuche ist also kurz folgendes:

Kocht man Phenyl-βγ-pentensäure nur kurze Zeit, sechs Stunden, mit verdünnter Natronlauge, wobei jedoch nach drei

Stunden die gebildete Phenyl-αβ-pentensäure möglichst aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen ist, so bildet sich keine nachweisbare Menge von Phenyl-β-oxyvaleriansäure, während schon ein beträchtlicher Teil, etwa 50% in Phenyl-αβ-pentensäure umgelagert ist. Erst bei längerem Kochen erhält man Phenyl-β-oxyvaleriansäure. Kocht man hingegen Phenyl-αβ-pentensäure mit verdünnter Natronlauge, so erhält man viel Phenyl-β-oxyvaleriansäure, und zwar hängt die Quantität derselben ganz von der Dauer des Kochens ab. Es bildet sich nämlich:

bei	8stündigem	Kochen	14%	Oxysäure	
„	44	„	„	30%	„
„	66	„	„	32%	„

Behandelt man aber Phenyl-β-oxyvaleriansäure mit ebenso verdünnter Natronlauge, so bildet sich Phenyl-αβ-pentensäure zurück, jedoch nur in sehr geringer Menge, bei 8stündigem Kochen blos 1%.

Es ist also sehr unwahrscheinlich, dass die Phenyl-β-oxyvaleriansäure das Zwischenprodukt, d. h. der die Umwandlung der Phenyl-βγ-pentensäure in Phenyl-αβ-pentensäure vermittelnde Körper ist, da sie einerseits bei kurzem Kochen im Reaktionsprodukt nicht nachweisbar ist, anderseits in derselben Zeit und unter den gleichen Versuchsbedingungen nur den 14. Teil von Phenyl-αβ-pentensäure liefert als umgekehrt aus dieser an Phenyl-β-oxyvaleriansäure gebildet wird. Viel wahrscheinlicher ist es dagegen, dass sich die Phenyl-αβ-pentensäure direkt aus der Phenyl-βγ-pentensäure bildet, und erst aus der αβ-Säure die Phenyl-β-oxyvaleriansäure entsteht.

Schluss.

Die Resultate dieser Arbeit sind kurz folgende:

Kocht man Phenyl-βγ-pentensäure (Cinnamenylpropionsäure), Schmelzpunkt 31°

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2\ COOH$$

mit verdünnter Natronlauge, so geht sie in eine isomere Säure, die Phenyl-αβ-pentensäure:

$$C_6H_5\,CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot COOH$$

Schmelzpunkt $102^1/_2{}^0$ über; die doppelte Bindung ist demnach einfach aus der βγ-Stellung in die αβ-Stellung, also näher an die Carboxylgruppe gerückt.

Diese Phenyl-αβ-pentensäure giebt mit Bromwasserstoff ein Additionsprodukt, das bei 57—58° schmilzt, und dem wegen seiner Eigenschaft, wie die Bromwasserstoffadditionsprodukte der αβ-ungesättigten Säuren beim Kochen mit Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenwasserstoffen in eine Oxysäure, die Phenyl-β-oxyvaleriansäure überzugehen, wohl die Formel

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\,Br \cdot CH_2\ COOH$$

zukommt.

Dies Bromwasserstoffadditionsprodukt unterscheidet sich von dem durch Stern aus der Phenyl-βγ-pentensäure dargestellten sehr durch sein Verhalten beim Kochen mit Wasser. Die Phenyl-β-bromvaleriansäure giebt nämlich, wie oben gesagt, Phenyl-β-oxyvaleriansäure, während die Stern'sche Phenyl-γ-bromvaleriansäure:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH\,Br\ CH_2 \cdot CH_2\ COOH$$

Phenylvalerolacton liefert.

Behandelt man freie Phenyl-αβ-pentensäure mit Brom, so lagern sich direkt 2 Atome Brom an, und es bildet sich so Phenyl-αβ-dibromvaleriansäure, also:

$C_6H_5 \cdot CH_2\ CH_2 \cdot CH\,Br \cdot CH\,Br \cdot COOH$

mit dem Schmelzpunkt 126—128°. Mit Natriumamalgam behandelt, lagert die Phenyl-αβ-pentensäure direkt 2 Atome Wasserstoff an, während dies die Phenyl-αβ-pentensäure nicht thut. Ebenso tauschen die Phenyl-β-brom- und die Phenyl-αβ-dibromvaleriansäure ihr Brom gegen Wasserstoff aus, und es gehen so diese drei Säuren in die gesättigte Säure, die Phenylvaleriansäure:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

über.

Dasselbe wurde auch schon von Fittig und Buri (Ann. 216, 178) bei der αβ-Hydropiperinsäure bemerkt, die so Piperhydronsäure bildet, während dies bei der βγ-Hydropiperinsäure nicht der Fall ist.

Die zum Vergleich mit dem Dibromid der Phenyl-αβ-pentensäure aus Cinnamenylacrylsäure und Bromwasserstoff dargestellte isomere Säure ist von dieser vollständig verschieden, aber wohl mit dem Dibromid Stern's aus Phenyl-βγ-pentensäure und Brom identisch, denn beide haben denselben Schmelzpunkt und gleiche Löslichkeit. Dies ist theoretisch auch sehr wahrscheinlich. Denn bei der Bromwasserstoffanlagerung an Cinnamenylacrylsäure ist wohl das einfachste, dass sich die Bromatome symmetrisch anlagern, also:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot COOH + 2\,HBr = C_6H_5\ CH_2 \cdot CH\,Br \cdot CH\,Br \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Dies ist aber derselbe Körper, der auch beim Behandeln der Phenyl-βγ-pentensäure mit Brom entstehen muss:

$$C_6H_5 \cdot CH_2\,CH = CH - CH_2 \cdot COOH + 2\,Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH\ Br \cdot CH\,Br \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Sollte sich diese Vermutung beim genauen Vergleich der zu diesem Zwecke neben einander darzustellenden Dibromide bestätigen, so wäre zugleich direkt bewiesen, dass die Phenyl-

βγ-pentensäure eine βγ-ungesättigte Säure ist und nicht eine γδ-Säure, denn nur aus:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2\,COOH + 2\,Br$$

kann eine Verbindung entstehen, die

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH\,Br \cdot CH\,Br \cdot CH_2 \cdot COOH$$

konstituiert ist; das Dibromid von

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

müsste aber

$$C_6H_5 \cdot CH\,Br \cdot CH\,Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

konstituiert sein, und diese Verbindung kann aus Cinnamenylacrylsäure

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot COOH$$

+ 2 HBr nicht entstehen.

Mit verdünnter Natronlauge giebt Phenyl-αβ-pentensäure eine Phenyloxyvaleriansäure, der wegen ihrer Bildung aus einer αβ-Säure und aus Phenyl-β-bromvaleriansäure die Formel

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$$

zukommt. Diese Säure ist also Phenyl-β-oxyvaleriansäure. Sie ist eine ausserordentlich beständige Oxysäure, die selbst längeres Kochen mit Natronlauge ohne wesentliche Veränderung ertragen kann. Selbst bei der trockenen Destillation destilliert ein Teil derselben, etwa 10% unverändert über, während 55% unter Wasserabspaltung in Phenyl-αβ-pentensäure übergehen. Wie aus einer Reihe von Versuchen hervorgeht, ist es höchst unwahrscheinlich, dass die Oxysäure der die Umlagerung der βγ-ungesättigten Säure in die αβ-Säure bewirkende Körper sei. Sie entsteht wohl erst beim Kochen der αβ-Säure mit Natronlauge.

Curriculum vitae.

Der Verfasser vorliegender Arbeit, Friedrich Theodor Hoffmann, wurde am 17. März 1868 als Sohn des damaligen Fabrikdirektors Theodor Hoffmann zu Pont-de-Roide (Département du Doubs) in Frankreich geboren, siedelte aber schon im Herbst 1868 nach Strassburg über. Hier besuchte er das Protestantische Gymnasium und später das Lyceum, das er 1886 mit dem Zeugnis für Obersecunda Real-Gymnasii verlies. Ostern 1886 wurde er an der Strassburger Kaiser-Wilhelms-Universität immatrikulirt, der er auch bis jetzt ohne Unterbrechung angehört hat. Vom 1. April 1886 bis 1. April 1887 diente er als Einjährig-Freiwilliger im Königlich Sächsischen 6. Infanterie-Regiment Nr. 105 zu Strassburg.

Seine hochverehrten Lehrer, denen er sich hiermit erlaubt, seinen bleibenden Dank auszusprechen, waren die Herren Professoren: Fittig, Kundt, Kohlrausch, Solms, Bücking, Benecke, Knapp, Rose, Zacharias, Cohn, Roth, Gerland, Bayer, sowie die Herren Privatdozenten: Dr. Wolff, Linck und Jost.